

16 DEC 2004



REC'D 14 NOV 2003

WIPO

PCT

10 / 519006

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 31 279.6

**Anmeldetag:** 10. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Chemetall GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Beschichtung von metallischen  
Oberflächen

**IPC:** C 23 C 22/36

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**BEST AVAILABLE COPY**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Zinkphosphatieren und die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

- 5 Die Beschichtung von metallischen Oberflächen mit Phosphatschichten kann in vielfältiger Weise erfolgen. Oft werden hierbei Zink-, Mangan- oder/und Nickel-  
10 Ionen haltige Phosphatierungslösungen eingesetzt. Ein Teil der in den Bädern bzw. Anlagen auf ihrer Oberfläche zu beschichtenden metallischen Substrate weist auch einen Anteil an Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen auf, der gegebenenfalls zu Problemen führen kann. Die Phosphatschicht(en) soll(en) meistens zusammen mit mindestens einer nachfolgend aufgetragenen Lackschicht  
15 bzw. lackähnlichen Beschichtung einen guten Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung aufweisen. Die gleichzeitige Phosphatierung von Substraten mit unterschiedlicher metallischer Oberfläche hat an Bedeutung zugenommen. Insbesondere wächst der Anteil an Aluminium-haltigen Oberflächen in solchen  
20 Systemen, so daß es leichter und öfter als früher zu Problemen bei der Phosphatierung in solchen Systemen kommt.

- Bei einem größeren Anteil von Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen, die mit der Phosphatierungslösung in Kontakt kommen, wird ein höherer Anteil von  
25 Al aufgelöst. Hierbei kommt es in der Regel in der Gegenwart von Alkalimetallionen und Fluoridionen einerseits zur Ausfällung von Alkali- und Fluorid-haltigen Verbindungen wie Kryolith, wenn ein ausreichender Gehalt an Alkalimetall- bzw. Fluoridionen anwesend ist, und andererseits kann sich ein erhöhter Gehalt an gelöstem Aluminium als Badgift erweisen, das die Ausbildung der Phosphatschicht ernsthaft behindert, so daß dann eine dünne, undefinierte, evtl. kaum  
30 kristalline Phosphatschicht mit schlechterer Korrosionsbeständigkeit und geringer Lackhaftung gebildet wird. Mit Fluoridionen im Überschuß kann sich ein Al-

- F-Komplex bilden, der in der Lösung gelöst ist, der aber auch mit einwertigen Ionen wie z.B. Natrium oder/und Kalium zu einem Niederschlag führen kann. Der Niederschlag kann sich im Badbehälter als Schlamm sammeln und von dort entnommen werden, kann aber auch auf den Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen störende Ausfällungen bewirken.
- 5

10 Bisher waren die Einflüsse, die zu einer schlechten Ausbildung der Phosphatschicht einerseits oder zur Ausfällung von Niederschlägen wie z.B. auf Basis von Kryolith führen und zu Fehlern in der nachfolgenden Lackierung führen, nur wenig bekannt. Es war unklar, unter welchen chemischen Bedingungen die Probleme auftreten, da sie nicht immer und nicht prognostizierbar auftraten. Und es war unbekannt, wie diesen Problemen entgegengesteuert werden kann. Es war bekannt, im Problemfall den Gehalt an freiem Fluorid stärker anzuheben, wobei dann aber teilweise auch ernsthafte Probleme mit Kryolith-haltigen Niederschlägen aufgetreten sind.

- 15 EP-A1-0 452 638 lehrt ein Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl zusammen mit Aluminium enthaltenden Oberflächenanteilen mit einer Phosphatierungslösung, die einen Gesamtgehalt an Natriumionen im Bereich von mindestens 2 g/L, einen Gehalt an Natrium- und Kaliumionen zusammen von 2 bis 15 g/L und einen Manganionengehalt von mindestens
- 20 1 g/L aufweist.

- 25 EP-A2-0 434 358 beschreibt ein Verfahren zum Phosphatieren von metallischen Oberflächen in Gegenwart von Aluminium, bei dem die Phosphatierungslösung neben Zink auch mindestens ein Komplexfluorid und ein sog. einfaches Fluorid enthält, bei dem das molare Verhältnis Komplexfluorid zu einfachem Fluorid im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt. Als einfaches Fluorid wird hierbei eine dissoziierte und undissoziierte Flußsäure bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird mindestens ein separater Behandlungsbehälter bzw. ein separater Fällungsbehälter eingesetzt. Diese Publikation führt jedoch keine konkreten Maßnahmen an bezüglich

- 3 -

einwertiger Kationen, die die Vermeidung der Kryolith-Niederschläge außer durch Verwendung zusätzlicher separater Behälter ermöglichen. Der Wert der freien Säure FA soll bei 0,5 bis 2 Punkten liegen, wurde aber ohne KCl-Zusatz bestimmt und würde in etwa 0,3 bis 1,5 Punkten FS-KCl entsprechen. Sehr ähnliches lehrt EP-A2-0 454 361.

DE-A1-100 26 850 schützt ein Phosphatierungsverfahren, bei dem die Ausfällung von störenden Kryolith-Niederschlägen im Bereich der zu beschichtenden metallischen Oberflächen durch eine Begrenzung des Aluminiumgehalts der Phosphatierungslösung und durch Verwendung eines zusätzlichen separaten Fällungsbehälters, durch den die Phosphatierungslösung zirkulieren muß, vermieden wird.

Es bestand daher die Aufgabe ein Phosphatierungsverfahren zur Beschichtung auch von Aluminium-haltigen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem ein separater Fällungsbereich im Behälter der Phosphatierungslösung bzw. separate Behälter zum Füllen und somit zum Vermeiden von Niederschlägen auf den zu beschichtenden metallischen Oberflächen nicht erforderlich sind. Die Phosphatschicht sollte geschlossen, von einer guten, feinkörnigen Kristallinität, von ausreichend hoher Korrosionsbeständigkeit und von ausreichend guter Lackhaftung sein. Das Verfahren sollte möglichst einfach, sicher und kostengerecht eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen insbesondere aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Zink, Fluorid und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, wobei die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte

- 4 -

- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,04 bis weniger als 2 g/L,
- an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L,
- 5 - an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als  $PO_4$ ,
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L,
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L und
- gegebenenfalls an Nitrat von mindestens 0,2 g/L,

wobei eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflächen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m<sup>2</sup> abgeschieden wird. Der Begriff "praktisch Null" soll für die verschiedensten Gehalte andeuten, daß hierbei untergeordnete Verunreinigungen, herausgelöste bzw. eingeschleppte Gehalte oder in einzelnen Fällen chemische Reaktionen geringe Gehalte bedingen können.

Der Begriff Vorbehandlung soll im Gegensatz zu dem Begriff Behandlung im Sinne dieser Anmeldung bedeuten, daß auf die Vorbehandlungsschicht noch mindestens eine wesentliche Beschichtung wie z.B. mindestens eine Schicht eines Lackes oder/und eines lackähnlichen Materials aufgebracht wird.

Vorzugsweise bestehen mindestens 8 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung, besonders bevorzugt mindestens 12 %, mindestens 18 %, mindestens 24 %, mindestens 30 %, mindestens 40 %, mindestens 50 %, mindestens 60 %, mindestens 75% oder mindestens 90 %.

Die gelösten Gehalte können bei den meisten Ionenarten vielfach gleichzeitig in nicht-komplexiertem und komplexiertem Zustand nebeneinander vorliegen.

Die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte können vorzugsweise betragen:

5

- An Natrium im Konzentrationsbereich von 0,08 bis 1,8 g/L oder daß mindestens eine sehr geringe Menge zugesetzt wird,
- an Kalium im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2,2 g/L oder daß mindestens eine sehr geringe Menge zugesetzt wird,
- an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,25 bis 3,5 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 5 bis 50 g/L berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,085 bis 0,35 g/L oder/und
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L.

10

15

20

Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen, berechnet als Natrium, 0,08 bis 2,2 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2 g/L, vor allem 0,3 bis 1,8 g/L, insbesondere bis 1,6 g/L. Der Gehalt an Zink beträgt besonders bevorzugt 0,3 bis 3 g/L, an Phosphat 6 bis 40 g/L, an freiem Fluorid mindestens 0,08 g/L bzw. bis zu 0,3 g/L oder/und an gesamtem Fluorid 0,3 bis 3 g/L, vor allem mindestens 0,4 g/L bzw. bis zu 2,5 g/L an gesamtem Fluorid.

25

Es ist besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt an Natrium, Kalium- und ggf. weiteren Alkalimetallionen, an Ammonium- und Nitrat-Ionen möglichst gering gehalten wird, insbesondere wenn nur eine Zugabe von jeweils bis zu 1 g/L bzw. praktisch Null verwendet wird, vorzugsweise von jeweils ggf. von bis zu 0,5 g/L

30

oder von bis zu 0,2 g/L, wobei ein Zusatz an Nitrat vorteilhafterweise bei mindestens 0,4 g/L, aber bei nicht mehr als 6 g/L, besonders vorteilhaft nur bis zu 4 g/L, ganz besonders bevorzugt nur bis zu 2 g/L gehalten wird.

- 5 Wenn der Gehalt an freiem Fluorid in der Phosphatierungslösung zu hoch ist, kommt es zu einer vermehrten Ausbildung von Kryolith oder/und verwandten Al-F-haltigen Verbindungen, die zu Lackfehlern der nachfolgenden Lackierung führen können.

- 10 Der Gehalt an gelöstem einschließlich komplexiertem Zink kann insbesondere bei 0,4 bis 2,5 g/L, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 2,2 g/L liegen, wobei ein Gehalt bei der Applikation der Phosphatierungslösung im Tauchen bei 0,5 bis 2,5 g/L und insbesondere bei 0,7 bis 2,0 g/L bzw. bei Applikation im Spritzen bei 0,3 bis 2 g/L und insbesondere bei 0,5 bis 1,5 g/L bevorzugt ist.

15

Der Gehalt an Phosphat kann insbesondere 6 bis 40 g/L  $\text{PO}_4$  betragen, vor allem mindestens 8 g/L bzw. bis zu 36 g/L.

20

Die mit der Phosphatierungslösung entsprechend dem Anspruch 1 aufgetragene Phosphatschicht kann entweder direkt auf eine metallische Oberfläche, auf eine aktivierte metallische Oberfläche wie z.B. durch eine Aktivierung auf Basis von Titanphosphat oder auf mindestens eine zuvor aufgetragene Vorbeschichtung wie z.B. auf eine erste Phosphatschicht, die nicht oder nicht allein der Aktivierung dient, oder/und auf mindestens eine andersartig chemisch zusammengesetzte Schicht wie z.B. auf eine Komplexfluorid-, Silan- oder/und Polymer-haltige Schicht aufgebracht werden.

25

30 Zur Beurteilung, ob störende Fällungsprodukte auf einer beschichteten Al-haltigen metallischen Oberfläche ausgeschieden wurden, wird eine Probe der Oberfläche einer Al-haltigen Oberfläche ggf. nach ihrer Zerkleinerung auf ein

entsprechend geeignetes Probenformat in ein Rasterelektronenmikroskop gebracht und dort mittels energiedispersiver oder wellenlängendispersiver Analyse auf die Anwesenheit von Natrium oder Kalium, die üblicherweise nicht in die Kristallgitter der Zinkphosphate eingebaut werden, stellvertretend für die übrigen

5 Alkali- bzw. Erdalkalimetalle bzw. Ammonium, die parallel hierzu mit dem Natrium und Kalium ausgefällt werden könnten, geprüft. Wenn Bereiche unter dem Rasterelektronenmikroskop insbesondere an kristallinen Fällungsprodukten mit würfelähnlichen Kristallen mittels EDX Natrium oder/und Kalium nachzuweisen gestatten, wird von einer Ausfällung einer Natrium oder/und Kalium enthaltenden

10 Substanz wie z.B. Kryolith ausgegangen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Gehalte an gelöstem Aluminium in der Phosphatierungslösung vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,002 bis 1 g/L, insbesondere von mindestens 0,005 g/L, besonders bevorzugt

15 bei 0,008 bis 0,7 g/L, vor allem bei 0,01 bis 0,4 g/L liegen. Ein höherer Aluminiumgehalt als 0,1 g/L ist hierbei für das erfindungsgemäße Verfahren nicht schädlich.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt an Siliciumkomplexfluorid und Borkomplexfluorid zusammen in der Phosphatierungslösung vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L betragen - gegebenenfalls auf Mol-Basis umgerechnet zu  $\text{SiF}_6$ , wobei nicht beide Gruppen an Fluoridkomplexen gleichzeitig auftreten müssen.

20

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Gehalte an komplex gebundenem Fluorid in der Phosphatierungslösung vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L betragen, berechnet als  $\text{SiF}_6$ , wobei auf Mol-Basis umgerechnet wird.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte



an Natrium 0,05 bis 2 g/L,  
an Kalium praktisch Null oder 0,030 bis 1,5 g/L,  
an Siliciumkomplexfluorid 0,01 bis 4 g/L oder/und  
an Borkomplexfluorid 0,01 bis 4 g/L vorzugsweise betragen, letztere  
5 berechnet als  $\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{BF}_4$ .

Hierbei können insbesondere Gehalte vorliegen an Natrium im Bereich von 0,05 bis 2 g/L, an Kalium von praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 1 g/L, an Siliciumkomplexfluorid im Bereich von 0,03 bis 3,2 g/L oder/und an Borkomplexfluorid im Bereich von 0,03 bis 3,5 g/L; letztere berechnet als  $\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{BF}_4$ . Diese Variante weist besonders bevorzugt mehr Natrium als Kalium auf.  
10

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte alternativ

an Natrium praktisch Null oder 0,060 bis 1,8 g/L,  
15 an Kalium 0,035 bis 1,4 g/L,  
an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2 g/L als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,  
an Siliciumkomplexfluorid 0,02 bis 1 g/L oder/und  
an Borkomplexfluorid 0,02 bis 3 g/L vorzugsweise betragen,  
20 letztere berechnet als  $\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{BF}_4$ .

Hierbei können die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte an Natrium 0,05 bis 1,9 g/L, an Kalium 0,05 bis 4 g/L, an Siliciumkomplexfluorid 0,03 bis 0,8 g/L oder/und an Borkomplexfluorid 0,03 bis 3,5 g/L betragen, letztere berechnet als  $\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{BF}_4$ . Diese Variante weist besonders bevorzugt mehr Kalium als Natrium auf. Besonders bevorzugt ist es, daß der Gehalt der Phosphatierungslösung an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich bis 1,8 g/L liegt, ganz besonders bevorzugt bis 1,5 g/L, insbesondere bis 1,1 g/L, angegeben als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird.  
25

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Nickel praktisch Null oder 0,001 bis 3 g/L oder/und

an Mangan praktisch Null oder 0,002 bis 5 g/L vorzugsweise betragen,

- 5 insbesondere an Nickel 0,02 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/L bzw. insbesondere an Mangan 0,05 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 g/L. Der Mangangehalt liegt ganz besonders bevorzugt unter 1 g/L, da hiermit Chemikalien eingespart werden können.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an gelösten Eisen<sup>2+</sup>-Ionen praktisch Null oder 0,005 bis 3 g/L oder/und

an komplexierten Eisen<sup>3+</sup>-Ionen praktisch Null oder 0,005 bis 1 g/L

vorzugsweise betragen,

- 15 insbesondere an gelösten Eisen<sup>2+</sup>-Ionen 0,02 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/L bzw. insbesondere an komplexierten Eisen<sup>3+</sup>-Ionen 0,002 bis 0,5 g/L, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 g/L. Solche Gehalte treten insbesondere bei Prozessen auf, die auf der Eisenseite laufen, d.h., daß die Phosphatierungslösung ggf. auch mit dem/den vorhandenen Beschleuniger(n) eine solche Zusammensetzung aufweist, daß sie gelöstes Fe<sup>2+</sup> in etwas erhöhtem Gehalt in der Lösung zu halten vermag. Die komplexierten Eisen<sup>3+</sup>-Ionen liegen ganz besonders bevorzugt vorwiegend oder ausschließlich als Fluoridkomplex(e) vor.
- 20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der

25 Phosphatierungslösung

an Silber praktisch Null oder 0,001 bis 0,080 g/L oder/und

an Kupfer praktisch Null oder 0,001 bis 0,050 g/L vorzugsweise betragen,

insbesondere an Silber 0,002 bis 0,030 g/L, besonders bevorzugt bis 0,015 g/L bzw. insbesondere an Kupfer 0,002 bis 0,015 g/L, besonders bevorzugt bis 0,010 g/L.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Titan praktisch Null oder 0,001 bis 0,200 g/L oder/und

an Zirkonium praktisch Null oder 0,001 bis 0,200 g/L vorzugsweise betragen,

- 10 insbesondere an Titan im Bereich von 0,002 bis 0,150 g/L, besonders bevorzugt im Bereich bis 0,100 g/L bzw. insbesondere an Zirkonium im Bereich von 0,002 bis 0,150 g/L, besonders bevorzugt im Bereich bis 0,100 g/L. Vor allem ist es bevorzugt, weder eine Titan-, noch eine Zirkoniumverbindung der Phosphatierungslösung zuzusetzen. Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, Titan-haltige
- 15 Legierungen als metallische Oberflächen, die phosphatiert werden sollen, zu vermeiden.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung folgende Gehalte aufweisen:

- 20 Zink im Bereich von 0,4 bis 2,5 g/L,  
Mangan im Bereich von 0,3 bis 2,0 g/L,  
Gewichtsverhältnis Zink : Mangan im Bereich von 0,7 : 1 bis 1,8 : 1,  
Phosphat berechnet als  $\text{PO}_4$  im Bereich von 7 bis 35 g/L,  
Gewichtsverhältnis Zink : Phosphat im Bereich von 0,01 bis 0,2,
- 25 Gehalt an freiem Fluorid 0,05 bis 0,6 g/L oder/und  
Gehalt an Komplexfluorid im Bereich von 0,1 bis 4,5 g/L, als  $\text{SiF}_6$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung folgende Gehalte aufweisen:

- 30 Zink im Bereich von 0,5 bis 1,9 g/L,

- 11 -

- Mangan im Bereich von 0,4 bis 0,95 g/L,  
Gewichtsverhältnis Zink : Mangan im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,6 : 1,  
Phosphat berechnet als  $\text{PO}_4$  im Bereich von 8 bis 30 g/L,  
Gewichtsverhältnis Zink : Phosphat im Bereich von 0,012 bis 0,16,  
5 Gehalt an freiem Fluorid 0,06 bis 0,4 g/L oder/und  
Gehalt an Komplexfluorid im Bereich von 0,2 bis 4 g/L, als  $\text{SiF}_6$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

- 10 an Ammonium praktisch Null oder 0,01 bis 50 g/L oder/und  
an Nitrat praktisch Null oder 0,01 bis 30 g/L vorzugsweise betragen, insbesondere an Ammonium 0,012 bis 20 g/L, besonders bevorzugt 0,015 bis 5 g/L bzw. insbesondere an Nitrat 0,05 bis 20 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 12 g/L. Ammoniumionen können eine Alternative zu anderen einwertigen Kationen sein,  
15 wobei aber geringe oder mittlere Gehalte an Ammoniumionen üblicherweise nicht oder kaum zu Fällungen führen. Gleichzeitig kann der pH-Wert mit der Zugabe von Ammoniak beeinflusst werden, ohne den Natrium- und Kaliumgehalt anzuheben.

- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung  
an Sulfat praktisch Null oder 0,005 bis 5 g/L oder/und  
an Chlorid praktisch Null oder 0,020 bis 0,5 g/L vorzugsweise betragen,  
25 insbesondere an Sulfat 0,01 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 g/L bzw. insbesondere an Chlorid 0,050 bis 0,3 g/L, besonders bevorzugt mindestens 0,075 g/L bzw. bis 0,15 g/L.

- Es ist üblicherweise vorteilhaft, der Phosphatierungslösung mindestens einen  
30 Beschleuniger zuzusetzen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die

Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger enthalten ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bzw. Ionen auf Basis von

mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 8 g/L,

Chlorat

5 im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 6 g/L,

Hydroxylamin im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 3 g/L und

Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L, berechnet als  $H_2O_2$ .

- 10 Besonders bevorzugt enthält die Phosphatierungslösung mindestens einen gewissen Nitratgehalt als Beschleuniger, wobei jedoch ein Zusatz von mindestens einem weiteren Beschleuniger vorteilhaft ist. Unter den Stickstoff-haltigen Verbindungen beträgt der Gehalt jeweils gegebenenfalls vorzugsweise bei m-Nitrobenzolsulfonat 0,01 bis 2 g/L, bei Nitrit 0,001 bis 0,400 g/L bzw. bei Nitro-
- 15 guanidin 0,01 bis 3,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von Chlorat ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 4 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 g/L. Der Gehalt auf Basis von Hydroxylamin ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 2 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von m-
- 20 Nitrobenzolsulfonat ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 1,5 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 1 g/L. Der Gehalt auf Basis von Nitrit ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,005 bis 0,350 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,010 bis 0,300 g/L. Der Gehalt auf Basis von Nitroguanidin ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,1 bis 3 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 g/L.
- 25 Der Gehalt auf Basis von Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,003 bis 0,150 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 0,100 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt aller Kationen in der Phosphatierungslösung vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,35 bis 80 g/L berechnet auf Mol-Basis als Zn liegen und kann der Gesamtgehalt aller Anionen ohne Beschleuniger, aber einschließlich Nitrat im Konzentrationsbereich von 4 bis 120 g/L, berechnet auf Mol-Basis als  $\text{PO}_4$  vorzugsweise betragen. Alternativ oder zusätzlich kann auch mindestens ein anderer als die vorgeannten Beschleuniger, insbesondere auf der Basis einer Nitroverbindung wie z.B. auf Basis von Nitrobenzoat oder/und Nitrophenol, eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält die Phosphatierungslösung keinen Beschleuniger auf Basis von Hydroxylamin.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an Magnesium in der Phosphatierungslösung vorzugsweise nicht mehr als 1 g/L betragen, besonders bevorzugt weniger als 0,5 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,15 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, daß auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf der metallischen Oberfläche, unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird - zumindest sollten ihre Mengen so begrenzt sein, daß die Niederschläge nicht zu Lackfehlern bei der nachfolgenden Lackierung Anlaß geben.

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Lösungen gearbeitet, die im wesentlichen frei sind von Ionen bzw. Verbindungen oder/und deren Derivaten auf Basis von Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Hafnium, Kobalt, Lithium, Molybdän, Niob, Tantal, Vanadium, Wolfram, Edelmetallen wie z.B. Silber, Brom, Jod, Phosphonsäuren, höherwertigen Alkoholen ab 8 C-Atomen,

Carboxylsäuren oder/und anderen organischen Säuren wie Gluconsäure, Silanen, Siloxanen oder/und organischen Polymeren, Copolymeren und Homopolymeren wie z.B. Harzen sowie gegebenenfalls auch im wesentlichen frei sind von kolloidalen und sonstigen Partikeln. Im wesentlichen bedeutet hierbei insbesondere ohne absichtlichen Zusatz derartiger Ionen bzw. Verbindungen, so daß Verunreinigungen, Beizreaktionen und Verschleppungen am ehesten zu derartigen Gehalten in geringer Menge führen können. Vorzugsweise wird auch - in vielen Fällen - kein Kupfer zugesetzt. Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stromlos gearbeitet; es ist jedoch grundsätzlich möglich, die Phosphatierungslösung elektrolytisch einzusetzen, wobei gegebenenfalls der Gehalt an Beschleunigern verringert oder sogar vermieden werden kann.

Zur Bestimmung der Freien Säure werden 10 ml der Phosphatierungslösung ohne Verdünnung zwecks Dissoziationsverschiebung des Komplexfluorids bis zur Sättigung mit KCl versetzt und unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von rot nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien Säure (FS-KCl) in Punkten.

Zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Phosphationen werden 10 ml der Phosphatierungslösung mit 200 ml vollentsalztem Wasser verdünnt und unter Verwendung von Bromkresolgrün als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von Gelb nach Türkies titriert. Im Anschluß an diese Titration wird nach Zugabe von 20 ml 30 %iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von Blau nach Violett mit 0,1 M NaOH titriert. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml zwischen dem Umschlag mit Bromkresolgrün und dem Umschlag mit Phenolphthalein entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF) in Punkten. Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen in  $P_2O_5$  bzw. multipliziert

mit 0,969 für  $\text{PO}_4$  (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300 ff).

Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der Freien Säure KCl durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

- 5 Die Gesamtsäure verdünnt ( $\text{GS}_{\text{verdünnt}}$ ) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein an 10 ml Phosphatierungslösung verdünnt mit 200 ml vollentsalztem Wasser bestimmt. Dieser Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml entspricht der Punktzahl der Gesamtsäure.
- 10

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an freier Säure KCl vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 6 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure verdünnt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 70 Punkten oder/und der Gehalt an Gesamtsäure Fischer vorzugsweise im Bereich von 4 bis 50 Punkten liegen.

- 15 Vorzugsweise liegt der Bereich der freien Säure KCl bei 0,4 bis 5,5 Punkten, insbesondere bei 0,6 bis 5 Punkten. Vorzugsweise liegt der Bereich der Gesamtsäure verdünnt bei 12 bis 50 Punkten, insbesondere bei 18 bis 44 Punkten. Vorzugsweise liegt der Bereich der Gesamtsäure Fischer bei 7 bis 42 Punkten, insbesondere bei 10 bis 30 Punkten. Der S-Wert als Verhältnis der Zahl der Punkte der freien Säure KCl zu denen der Gesamtsäure Fischer liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,40 Punkten, insbesondere im Bereich von 0,03 bis 0,35 Punkten, vor allem im Bereich von 0,05 bis 0,30 Punkten.
- 20

- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann der pH-Wert der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 4 liegen, vorzugsweise im Bereich von 2,2 bis 3,6, besonders bevorzugt im Bereich von 2,8 bis 3,3.



Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können mit der Phosphatierungslösung Substrate mit einer vorwiegend Aluminium, Eisen, Kupfer, Zinn oder Zink enthaltenden metallischen Oberfläche beschichtet werden, wobei immer ein Mindestgehalt an Aluminium oder/und an mindestens einer Aluminium-

5 legierung auftritt, insbesondere Oberflächen von mindestens einem der Werkstoffe auf Basis Aluminium, Eisen, Kupfer, Stahl, Zink oder/und Legierungen mit einem Gehalt an Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn bzw. Zink. Bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von Bändern handelt es sich hierbei meistens um Bänder aus Aluminium oder/und an mindestens einer Aluminiumlegierung.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung auf die Oberfläche der Substrate gebracht werden durch Fluten, Lanzenapplikation, Rollcoating, Spritzen, Sprühen, Streichen, Tauchen, Vernebeln, Walzen, wobei einzelne Prozeßschritte miteinander kombiniert sein können - insbesondere das Spritzen, Sprühen und Tauchen, wobei insbesondere

15 das Sprühen und Abquetschen bzw. das Spritzen und Abquetschen am Band genutzt werden kann.

Ein langsam fahrendes Band mit einer Aluminium enthaltenden Oberfläche kann erfindungsgemäß beschichtet werden, z.B. auch im no-rinse-Verfahren. Bevorzugt wird die Phosphatierungslösung am Band durch Rollcoating, Sprühen, Spritzen, Tauchen oder/und Abquetschen aufgebracht.

20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Phosphatbeschichtung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70 °C aufgebracht werden, insbesondere im Bereich von 32 bis 65 °C, besonders bevorzugt im Bereich

25 von 40 bis 60 °C.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die metallischen Substrate in einer Zeit bis zu 20 Minuten beschichtet werden, wobei Band vor-

zugsweise in einer Zeit von 0,1 bis 120 Sekunden und besonders bevorzugt in einer Zeit von 0,3 bis 60 Sekunden beschichtet wird und wobei Teile vorzugsweise in einer Zeit von 1 bis 12 Minuten und besonders bevorzugt in einer Zeit von 2 bis 8 Minuten beschichtet werden.

- 5 Vorzugsweise liegt das Schichtgewicht der erfindungsgemäßen Beschichtung im Bereich von 0,9 bis 9 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt bei mindestens 1,2 g/m<sup>2</sup> oder bei mindestens 1,6 g/m<sup>2</sup> bzw. bei höchstens 8 g/m<sup>2</sup>, bei höchstens 7,2 g/m<sup>2</sup>, bei höchstens 6 g/m<sup>2</sup> oder bei höchstens 5 g/m<sup>2</sup>. Es ist bevorzugt, daß, auf sog. "schichtbildende" Weise phosphatiert wird (siehe Werner Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Saulgau 1988), weil dann eine geschlossene, mit bloßem
- 10 Auge gut sichtbare Phosphatschicht gebildet wird.

- Es war überraschend, daß es gelang, ein einfaches, sicheres, kostengünstiges Phosphatierverfahren zu entwickeln, das einerseits geschlossene gute Phosphatschichten ausreichend hoher Qualität, auch in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit und Lackhaftung, auszubilden gestattete, bei dem auch gleichzeitig die
- 15 bisher immer wieder auftretenden Probleme mit Al-F-haltigen Niederschlägen auf Aluminium-haltigen Oberflächen vermieden werden konnten. Dieses Verfahren bewährte sich auch bei erhöhten Anteilen an Aluminium-haltigen Oberflächen im Mix der zu phosphatierenden metallischen Oberflächen.
- 20

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate können verwendet werden bei der Band- bzw. bei der Teileherstellung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in
- 25 der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen; als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, als Teil

eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, als elektronische oder mikroelektronische Komponente, als Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelelement, Möbelstück oder Möbelement, Element eines Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Den Beispielen liegen die im folgenden aufgeführten Substrate bzw. Verfahrensschritte zugrunde:

Die Prüfbleche bestanden aus einem Mix von Blechen jeweils im Verhältnis 1 : 1 : 1 a) aus einer Aluminiumlegierung AA6016 mit einer Dicke von ca. 1,15 mm, b) aus einem kaltgewalzten durchlaufgeglühten Blech aus unlegiertem Stahl DC04B mit einer Dicke von ca. 0,8 mm und c) aus beidseitig elektrolytisch verzinktem Feinblech, Automobilqualität, Güte DC05, ZE75/75, Stahl, jeweils mit einer Dicke von ca. 0,85 mm. Die Oberfläche jedes einzelnen Bleches, von denen insgesamt mindestens 3 je Versuch eingesetzt wurden, betrug 400 cm<sup>2</sup> (über beide Flächen gemessen).

a) Die Substratoberflächen wurden in einer 2 %-igen wässrigen Lösung eines mildalkalischen Reinigers über 5 Minuten bei 58 bis 60 °C gereinigt und hierbei gründlich entfettet.

b) Es folgte eine Spülung mit Leitungswasser über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.

- 19 -

- c) Dann wurden die Oberflächen durch Tauchen in einem titanphosphathaltigen Aktivierungsmittel über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur aktiviert.
- d) Danach wurden die Oberflächen über 3 Minuten bei 55 °C durch Tauchen in die Phosphatierungslösung phosphatiert.
- 5 e) Anschließend wurde zuerst mit Leitungswasser gespült, dann mit einer Zirkonfluorid enthaltenden wässrigen Lösung nachgespült und schließlich mit vollentsalztem Wasser gespült.
- 10 f) Dann wurden die beschichteten Substrate im Trockenofen bei 80 °C über 10 Minuten getrocknet. Ein Teil der Prüfbleche wurde hiernach entnommen und auf Alkali- und Fluorid-haltige Niederschläge geprüft. In diesem Zustand wurde auch das Schichtgewicht ermittelt.
- g) Schließlich wurden die trockenen Prüfbleche mit einem kathodischen Tauchlack versehen und mit den weiteren Schichten eines in der Automobilindustrie für Karossen üblichen Lackaufbaus beschichtet.
- 15 Die Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierungslösung wird in Tabelle 1 aufgeführt.
- 20 Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierungslösungen in g/L bzw. mit Angaben zur Freien Säure (FS-KCl), Gesamtsäure verdünnt ( $GS_{\text{verdünnt}}$ ) und Gesamtsäure Fischer (GSF) in Punkten, zum S-Wert (Verhältnis FS-KCl : GSF), zu Kryolith-Niederschlägen auf den Blechen bzw. zum Schichtgewicht

Beispiel Gehalte in g/L	B 1	B 2	B 3	VB 4	B 5	B 6	VB 7	VB 8	B 9	B 10	VB 11	VB 12	B 13	B 14	VB 15
Zn	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Na	0,1	1	1,8	5	0,1	1	2,5	5	0,1	1	3	5	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub>	2	1,3	0,45	-	2,2	1,6	-	0,2	2,4	1,5	0,3	0,3	1,5	0,8	-
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	1	1	2,5	7,8	1	1	2,1	7,5	1	1	2	7,4	1	1	1,8
SiF <sub>6</sub>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-
BF <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F frei	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5
F gesamt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0	2,0	0,5	0,5	0,5
Ti oder Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FS-KCl	1,8	1,8	2	2,4	1,6	1,7	2,8	2,3	1,7	2,6	1,8	2,3	2,4	2,5	1,7
GS <sub>verdünnt</sub>	28,5	28,5	28,8	29,2	28,3	28,4	29,6	29,1	28,4	29,4	28,6	29	25,2	25,3	24,4
GSF	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3
S-Wert	0,1	0,1	0,11	0,13	0,09	0,09	0,15	0,13	0,09	0,14	0,1	0,13	0,13	0,14	0,09
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja
Schichtgew. g/m <sup>2</sup>	2,8	2,6	2,0	3,2	2,8	2,7	3,0	2,9	2,9	3,2	2,9	2,8	3,0	2,5	3,2

-21 -

Beispiel	B 1	B 2	B 3	VB 4	B 5	B 6	VB 7	VB 8	B 9	B 10	VB 11	VB 12	B 13	B 14	VB 15
Gehalte in g/L															
Zn	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Na	0,1	1	1,8	5	0,1	1	2,5	5	0,1	1	3	5	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub>	2	1,3	0,45	-	2,2	1,6	-	0,2	2,4	1,5	0,3	0,3	1	2,2	5
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	1	1	2,5	7,8	1	1	2,1	7,5	1	1	2	7,4	1	1	1,8
SiF <sub>6</sub>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-
BF <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F frei	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5
F gesamt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0	2,0	0,2	0,2	0,2
Ti oder Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
FS-KCl	1,8	1,8	2	2,4	1,6	1,7	2,8	2,3	1,7	2,6	1,8	2,3	-	-	-
GS <sub>verdünnt</sub>	28,5	28,5	28,8	29,2	28,3	28,4	29,6	29,1	28,4	29,4	28,6	29	2,4	2,5	1,7
GSF	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	25,2	25,3	24,4
S-Wert	0,1	0,1	0,11	0,13	0,09	0,09	0,15	0,13	0,09	0,14	0,1	0,13	18,3	18,3	18,3
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja	0,13	0,14	0,09
Schichtgew. g/m <sup>2</sup>	2,8	2,6	2,0	3,2	2,8	2,7	3,0	2,9	2,9	3,2	2,9	2,8	3,0	2,5	3,2

-22-

Beispiel Gehalte in g/L	B 31	B 32	B 33
Zn	1,5	1,5	1,5
Ni	0,8	0,8	0,8
Mn	1,6	0,8	0,8
Na	1	1	1
K	-	-	-
NH <sub>4</sub>	1,1	1,1	1,1
PO <sub>4</sub>	17,4	17,4	17,4
NO <sub>3</sub>	1	1	1
SiF <sub>6</sub>	1,5	1,5	1,5
BF <sub>4</sub>	-	-	-
F frei	0,1	0,1	0,1
F gesamt	1,5	1,5	1,5
Ti oder Zr	-	Zr 0,020	Ti 0,020
FS-KCl	2,2	2,8	2,8
GS <sub>verdünnt</sub>	29,2	29,5	29,5
GSF	18,3	18,3	18,3
S-Wert	0,12	0,15	0,15
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein
Schichtgew. g/m <sup>2</sup>	3,0	2,4	2,5

- Es wurde kein Aluminium, kein Kalzium, kein Magnesium und kein Eisen absichtlich zugegeben. Derartige Gehalte in der Phosphatierungslösung ergaben sich aufgrund Spurenverunreinigungen des Wassers, der Zusätze und der Blechoberflächen. Für gelöstes Aluminium in der Phosphatierungslösung ergab sich dabei je nach Probe ein Gehalt im Bereich von wenigen mg/L. Ein geringer Gehalt der Phosphatierungslösung an gelösten Eisen-II-Ionen ergab sich aufgrund der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung, wobei sich jedoch ein signifikanter Eisengehalt erst bei einem höheren Durchsatz an Blechen in der Phosphatierungslösung hätte einstellen können. Außerdem wurde der Phosphatierungslösung jeweils Nitroguanidin als Beschleuniger mit einem Gehalt im Bereich von 0,6 bis 0,8 g/L zugesetzt. Fluoride bzw. Phosphate von Al, Fe, Zn und ggf. anderen Kationen finden sich im sogenannten "Schlamm". Diese Fällungsprodukte setzten sich jedoch praktisch nicht auf den Blechoberflächen ab. Die Angabe "Kryolith auf Blech" bezieht sich auf Niederschläge auf phosphatierten Blechen mit überwiegend würfelförmlichen Kristallen, deren Morphologie im Rasterelektronenmikroskop deutlich erkennbar war und deren Zusammensetzung durch qualitativen Nachweis der Na- oder/und K-Gehalte durch EDX gelang. Außerdem konnten ergänzend F-Gehalte mit der Mikrosonde nachgewiesen werden.
- 20 Eine ausreichende Qualität der Beschichtung blieb erhalten trotz deutlicher Variation der chemischen Zusammensetzung der Phosphatierungslösung in breiten Bereichen erhalten.

- 25 Die Phosphatschichten der erfindungsgemäßen Beispiele waren ausreichend feinkristallin und ausreichend geschlossen. Ihre Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit entsprach typischen Qualitätsstandards von ähnlichen Zinkphosphatschichten. Alle erfindungsgemäßen Bleche zeigten anders als die Bleche der Vergleichsbeispiele keinen Niederschlag von Kryolith oder chemisch verwandten Phasen. Bei den Blechen der Vergleichsbeispiele ergab sich aufgrund



- 24 -

dieser Niederschläge auf der Phosphatschicht bzw. zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht im Vergleich zu den erfindungsgemäß beschichteten Blechen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit. Die Oberflächenbeschaffenheit der beschichteten Substrate der Vergleichsbeispiele kann durch das Lackieren zu Lackierfehlern wie unakzeptabel rauhen Lackoberflächen bzw. Bläschen in der Lackschicht und somit zwangsweise zu Nacharbeit z.B. durch Schleifen der lackierten Oberfläche führen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren war es nicht erforderlich, einen separaten Bereich im Behälter der Phosphatierungslösung für die Fällung zu nutzen bzw. sogar nicht nötig, einen getrennten, zusätzlichen Fällungsbehälter einzusetzen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen vorwiegend aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Fluorid, Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,04 bis weniger als 2 g/L,
- an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L,
- an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L,
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L und
- gegebenenfalls an Nitrat von mindestens 0,2 g/L,

wobei eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflächen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m<sup>2</sup> abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte in der Phosphatierungslösung an gelöstem Aluminium im Konzentrationsbereich von 0,002 bis 1 g/L liegen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Siliciumkomplexfluorid und Borkomplexfluorid zusammen in der Phosphatierungslösung 0,01 bis 8 g/L beträgt - gegebenenfalls auf Mol-Basis umgerechnet als  $\text{SiF}_6$ , wobei nicht beide Gruppen an Fluoridkomplexen gleichzeitig auftreten müssen,

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte an komplex gebundenem Fluorid in der Phosphatierungslösung 0,01 bis 8 g/L betragen, auf Mol-Basis berechnet als  $\text{SiF}_6$ .

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte an Natrium im Konzentrationsbereich von 0,050 bis 2 g/L, an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,030 bis 1,5 g/L,

an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 1,5 g/L als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,

an Siliciumkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 4 g/L oder/und

an Borkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 4 g/L betragen, berechnet als  $\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{BF}_4$ .

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,060 bis 1,8 g/L,

an Kalium im Konzentrationsbereich von 0,035 bis 1,4 g/L,

- 27 -

an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2 g/L  
als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,

5 an Siliciumkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 1 g/L  
oder/und

an Borkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 3 g/L  
betragen, berechnet als  $\text{SiF}_6$  bzw.  $\text{BF}_4$ .

10 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung  
an Nickel praktisch Null sind oder im Bereich von 0,001 bis 3 g/L liegen oder/und

an Mangan praktisch Null sind oder im Bereich von 0,002 bis 5 g/L liegen.

15

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung  
an gelösten Eisen<sup>2+</sup>-Ionen praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 3 g/L liegen oder/und

20 an komplexierten Eisen<sup>3+</sup>-Ionen praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 1 g/L liegen.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

25 an Silber praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,080 g/L liegen oder/und

an Kupfer praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,050 g/L liegen.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung  
an Titan praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001  
bis 0,200 g/L liegen oder/und

5 an Zirkonium praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich  
von 0,001 bis 0,200 g/L liegen.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung  
an Ammonium praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von  
0,01 bis 50 g/L liegen oder/und  
an Nitrat praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,01  
bis 30 g/L liegen.

15 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung  
an Sulfat praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005  
bis 5 g/L liegen oder/und  
an Chlorid praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von  
0,020 bis 0,5 g/L liegen.

25 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger enthält ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bzw. Ionen auf  
Basis von

Stickstoff-haltigen Verbindungen im Konzentrationsbereich von 0,01  
bis 8 g/L,

Chlorat im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 6 g/L,

Hydroxylamin im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 3 g/L und

30 Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid im Kon-

zentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L berechnet als  $H_2O_2$ ,  
mit Gehalten im angegebenen Konzentrationsbereich.

5 14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Magnesium in der Phosphatierungslösung nicht mehr als 1 g/L beträgt, vorzugsweise nicht mehr als 0,15 g/L.

10 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf der metallischen Oberfläche, unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird.

15 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 gehalten wird.

20 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freier Säure-KCl im Bereich von 0,3 bis 6 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure verdünnt im Bereich von 8 bis 70 Punkten oder/und der Gehalt an Gesamtsäure Fischer im Bereich von 4 bis 50 Punkten liegt.

25 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphatbeschichtung bei 20 bis 70 °C aufgebracht wird.

30 19. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18 beschichteten Substrate bei der Bandherstellung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormon-

- 30 -

5 tierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen; als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, als Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, als elektronische oder mikroelektronische Komponente, als Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelelement, Möbelstück oder Möbelement, Element eines Haushaltsgäräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

10

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen vorwiegend aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Fluorid, Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung mit folgenden gelösten Gehalten in der Phosphatierungslösung:

- 10     - An Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,04 bis weniger als 2 g/L,
- an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L,
- 15     - an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als  $\text{PO}_4$ ,
- 20     - an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L und
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L.

Hierbei wird eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflächen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m<sup>2</sup> abgeschieden.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**